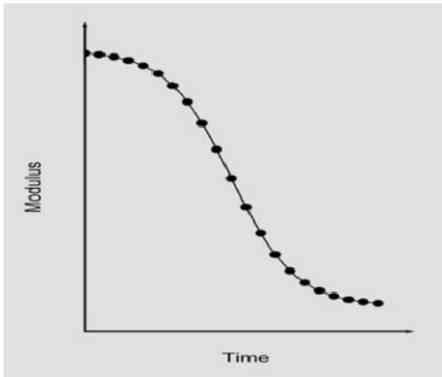


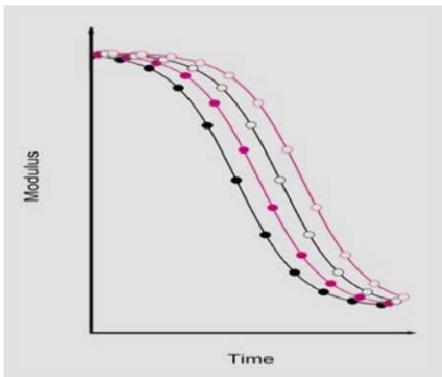
DMA 的分析评估

通常，材料的机械特性与频率相关。因此了解频率对材料的影响对于材料的实际使用非常重要。例如，在高频作用力的作用下材料会变硬，而缓慢施加作用力会使材料变软。在后一种情况下，分子具有足够的时间通过松弛过程适应环境应力情况。

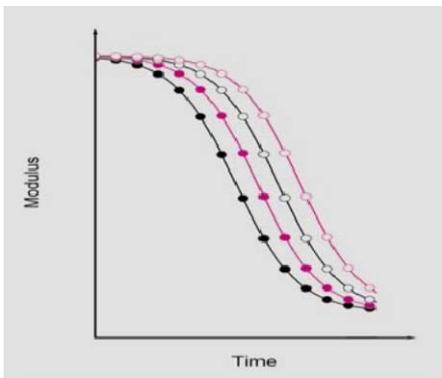
单频



频率系列



多频率



DMA 分析评估软件用于动态机械分析。

可以利用它研究很宽频率范围内的材料表现

首先，可以利用此软件实验如下程序：

- 等温频率扫描，采用线性或对数增量
- 多频测量：可以设定4个恒定频率比率如：1：2：5：10的频率做等温或加热/冷却测量；
- 频率系列测量：在等温或加热/冷却测量定义过程中可以最多设定10个频率,测量中对样品依次施加频率进行连续处理。

其次，可以通过应用时-温叠加原理（被称为 TTS 或主曲线技术）评估等温频率扫描：

- 以预设的参数为参比温度手动或自动创建宽泛频率范围内的模量和依存因子的主曲线（复合模量、储能模量、损耗模量与损耗因子、 $\tan\delta$ ）。
- 自动生成参考温度下的位移系数图表。
- 可以利用特定的参考频率计算得到活化能曲线。

DMA 分析评估软件选项具有诸多重要优势：

- 可以轻松地将诸如玻璃化转变之类与频率相关的反应与诸如熔融之类与频率无关的反应区分开来。这一点在诠释曲线时非常有用。
- 等温频率扫描期间样品内的温度梯度被降低到最低限度。这一点与直接测量样品的温度相结合可确保主曲线具有极高的精确度。
- 主曲线技术的应用将频率范围扩展到可以直接测量0.001 Hz 到 1000 Hz 频率以外的范围。从而可以进行高质量的力学波普计算。可以更加详细的分析机械特性和进一步了解分子松弛现象。

时间-温度叠加原理

粘弹性材料如：聚合物,其粘弹性与频率和温度相关。通常，在转变过程中，频率和温度的影响具有等效性。因为频率依赖性与时间依赖性之间具有直接的相关性，通常被称为时间-频率叠加原理（TTS）。

TTS 原理是主曲线技术的理论依据。主曲线经常用来评估利用动态机械分析仪无法测量的频率范围外的材料的性能。根据 TTS 原理移动不同温度下等温频率扫描的移动因子构建主曲线。

有关移动因子有不同的模型描述。在 DMA 评估软件选项内，我们采用众所周知的 Williams-Landel-Ferry (WLF) 模型来自动构建主曲线。

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)}$$

其中：

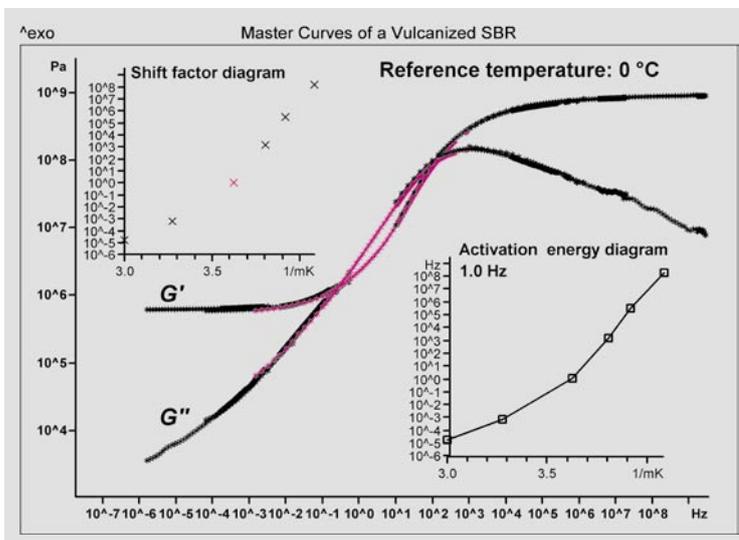
a_T : 移动因子

C_1 、 C_2 : 通用常数

T_0 : 参比温度，单位：K

T : 样品温度，单位：K

这些参数对于很多材料都适用。DMA软件选项内提供了这些参数的列表，同时允许您自己添加参数。

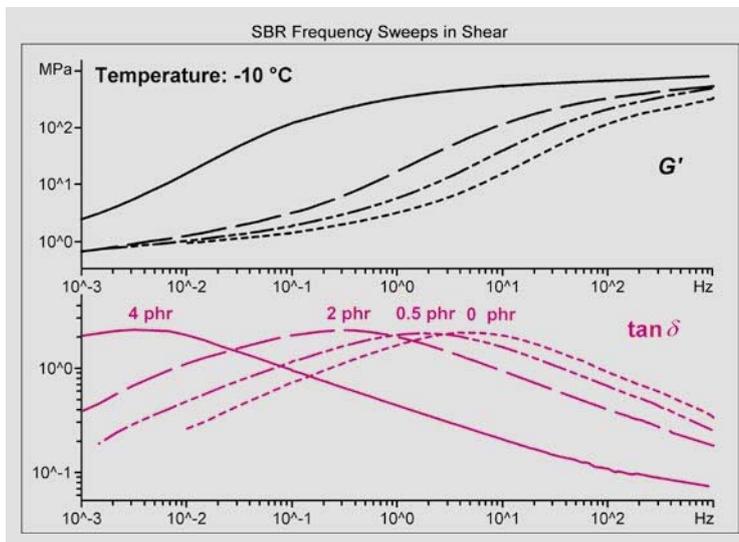


例如，硫化丁苯橡胶（SBR）样品在频率范围 10^{-6} 到 10^8 Hz 内剪切储能模量 G' 和剪切损耗模量 G'' 的主曲线，参比温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。玻璃化转变发生在大约 8 个数量级的频率范围内。从图中可以看出： G' 随频率的增加而增大，在 10^3 Hz 附近 G'' 处于最大值。低于 10^{-2} Hz， G' 恒定不变，而 G'' 不断减小。

DMA/SDTA861e 所提供的宽频范围（小于等于 1000 Hz）非常有益 – 主曲线可以较快的组建，较少的等温频率扫描测量。例如，左图显示的主曲线由剪切模式下步长 10 K 的 6 次等温频率扫描结果构建而成。由于覆盖大多数相变过程，因此 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 0.001Hz 到 1000 Hz 的等温频率扫描设定为参比测量（移动因子 1）。

在移动因子图内，移动因子以温度倒数为函数的形式出现。将移动因子图乘以参考频率值（1 Hz）便得到活化能曲线。

SBR 样品的表征

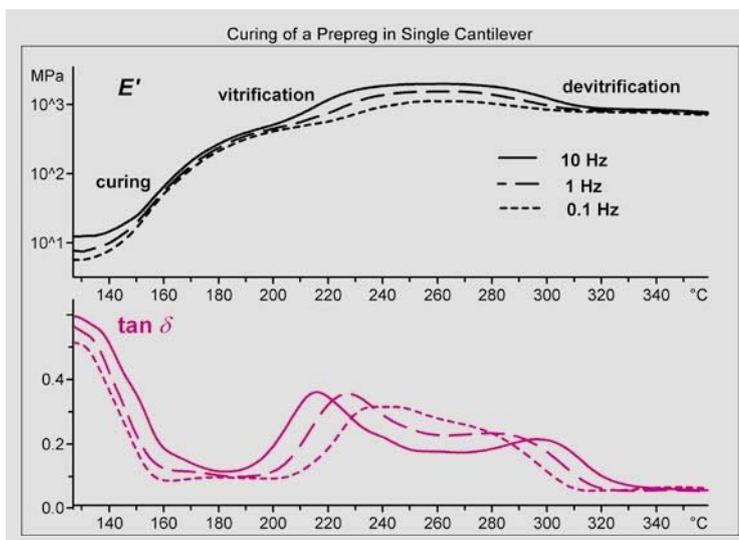


弹性体具有优异的弹性和粘弹性，即在承受压力时具有极高的可塑性和缓冲性，通常压力去除后可以完全恢复原状。使用人造橡胶的技术工艺和场合通常需要承受宽频范围的动态应力，例如汽车轮胎中使用的橡胶。因此，确定典型使用温度下频率对人造橡胶机械性能的影响对于材料优化或故障分析来说意义重大。可以借助 DMA/SDTA861^e 和 DMA 评估软件进行此类研究，以及执行和评估等温频率扫描试验。

左图显示了 -10°C 下 4 种不同丁苯橡胶 (SBR) 样品的频率扫描测量结果。在样品准备过程中，利用数量不等的硫磺 (phr, 百分之几) 对样品进行了硫化处理,因此产生了不同程度的交联。以百分之二硫磺硫化处理的 SBR 为例介绍了材料的特性。储能模量 G' 在松弛范围内出现了大约 3 个数量级的阶跃变化，而 $\tan \delta$ 曲线 (损耗因子) 在 0.3 Hz 处出现了损耗峰最大峰值约为 2.3。在高频率下，材料硬并且 G' 值高；低频率下材料软并且 G' 值低。

从图中还可以清晰地看出交联程度的影响。例如,在 100Hz 频率下，储能模量从未硫化 SBR 的 113.9 MPa 增加到经过 4 phr 硫磺硫化 SBR 的 658.9 MPa。随着硫磺含量的增加， G' 阶跃变化逐步向低频率方向移动，而 $\tan \delta$ 的最大峰值从 10 Hz 移动到 0.01 Hz 附近。这表明 SBR 的弹性随着交联程度的增加而升高。

预浸料坯的固化

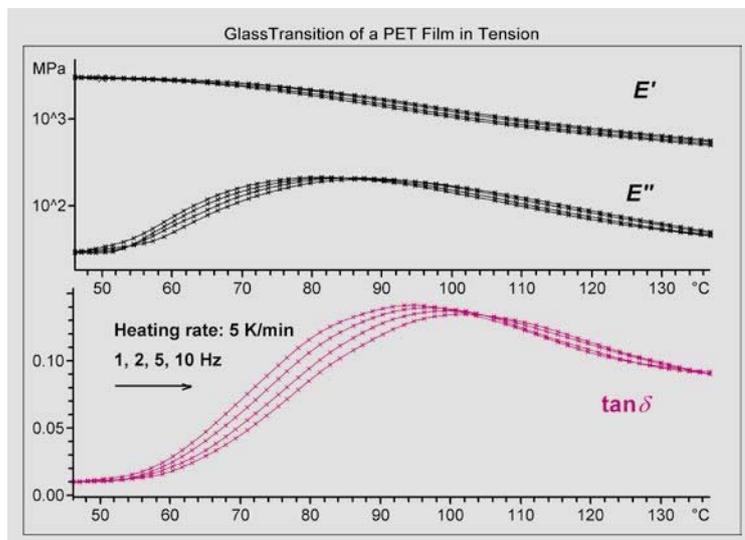


通过热固塑料的固化过程预测材料的特性。例如，固化过慢，由于网络形成过程无法完全，经常导致材料强度过低。因此，了解热固塑料的固化过程对于质量控制和工艺设计与优化非常重要。DMA 分析评估软件与高灵敏度 DMA/SDTA861^e 的完美组合为热固塑料系列固化的研究提供了功能强大的工具。

左图显示了碳纤维增强型预浸料坯单悬臂模式下多频率系列的测量曲线。图中显示，材料在 130°C 下的杨氏模量 E' 约为 10 MPa，然而，此处基体树脂处于液态，预浸料 E' 的提高主要得益于碳纤维底层的贡献。预浸料坯的固化过程发生在 130°C 到 200°C 的范围内，与频率无关。在此过程中， E' 增加而 $\tan \delta$ 降低，表明材料变硬。固化结束时，预浸料坯的玻璃化转变温度接近加工处理温度并且在 2 K/min 的缓慢加热速度下发生玻璃化转变。从与频率相关的 E' 值和 $\tan \delta$ 峰值的逐步增加不难看出这一点。

频率越高测量得到的玻璃化温度越低。随着进一步加热，系统发生反玻璃化。这也是一个与频率相关的过程。

PET 膜的玻璃化转变

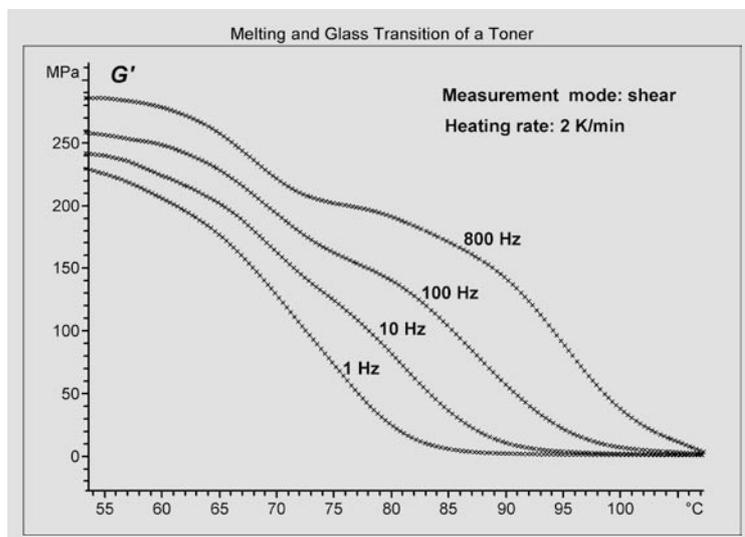


玻璃化转变是许多非晶态和半结晶聚合物所表现出的主要效应。由于从硬的玻璃态转变到橡胶弹性状态材料的物理特性会发生巨大的变化，因此在质量控制和研究中经常对它进行监控。薄膜和纤维的玻璃化转变经常采用 DMA 测定，尤其在机械性能（例如模量和阻尼）和频率表现对特定场合非常重要的情况下更是如此。

可以利用 DMA/SDTA861e 测量由聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）制成的商用透明胶片在拉伸模式下加热的玻璃化转变温度。左图显示了薄膜样品在四个同步频率下记录得到的测量曲线。材料的杨氏模量 E' 在 50 °C 下为 2.93 GPa。一个较宽的玻璃化转变，伴随 E' 不到一个数量级的缓慢减低，表明此材料具有很高的结晶度。通过随频率增加将 E' 移动到较高温度显示了此相变与频率间的关系。在损耗模量 E'' 或 $\tan\delta$ 峰值的移动中也能观察到这种情况。

测量结果显示 DMA/SDTA861e 具有极高的频率分辨率。例如可以清晰的观察到由于 1 Hz 到 2 Hz 的细微频率变化引起的 E'' 和 $\tan\delta$ 的移动。

调色剂特性的表征



在测量含有添加剂的聚合材料如：熔融和玻璃化转变之类的热过程时，通常出现重叠现象。因此在测量未知材料时很难解释不同的效应。此示例显示了 DMA 分析评估软件和宽频范围（0.001 Hz 到 1000 Hz）DMA/SDTA861e 如何利用不同的频率表现区分重叠现象的方法。

调色剂由热塑性材料和各种添加剂组成。左图显示了频率系列范围内剪切储能模量 G' 与温度间的关系。在频率为 1 Hz 的模量~温度曲线上看到模量随温度的升高出现一较宽模量降低的步阶。随着频率的增加，第二个模量降低的步阶明显增强。第一个步阶表现出几乎相同的起始温度，与频率无关，表明它属于与频率无关的添加剂熔融过程。随频率增加逐步向高温移动的第二步阶对应于热塑性基材与频率有关的玻璃化转变过程。

梅特勒-托利Mettler-Toledo

上海市桂平路589号/200233

Tel 021-64850435

Fax 021-64853351

Internet: <http://www.mt.com/ta>

如有技术变更，恕不另行通知

ME-51724327

文献

关于热分析技术在弹性体分析中应用的详细信息，请参阅应用手册丛书《弹性体》的第1 和第2 卷（ME-51725057 和 51725058）和《热塑性塑料》（ME-51725002）。